PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

59-166959

(43) Date of publication of application: 20.09.1984

(51)Int.CI.

G03G 5/06 G03G 5/00

(21)Application number: 58-040798

(71)Applicant: NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing:

14.03.1983

(72)Inventor: MATSUURA TAKETOSHI

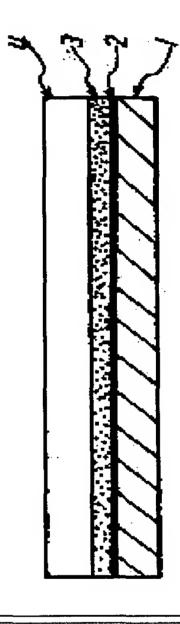
FUJIKI MICHIYA

OKADA TAKESHI ARISHIMA KOICHI TATE AKIYUKI

(54) LAMINATED TYPE ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve photosensitivity in the near IR region and to obtain superior printing resistance by vapor-depositing titanyl phthalocyanine to a substrate, bringing it into contact with the vapor of a solvent capable of dissolving it, and forming a electrostatic charge generating layer having specified IR absorption spectra and specified X-ray diffraction spectra. CONSTITUTION: Titanyl phthalocyanine is vapor-deposited to a blocking layer 2 formed on a conductive substrate 1, and brought into contact with the vapor of a solvent capable of dissolving it to form a charge generating layer. This layer 3 has strong absorptions at 727, 752, 892, 1050, 1072, 1118, and 1332cm-1 of the IR spectra, and weak absorptions at 773, 779, 879, 966, 972, and 1160cm-1. It has a crystalline structure exhibiting spectral characteristics having strong diffraction peaks at 7.5°, 12.6°, 13.0°, 25.4°, 26.2°, 28.6° . Bragg angles (2,,) of the X- ray diffraction spectra. A photosensitive body having such a charge generating layer 2 has superior photosensitivity in a ≥720nm light wavelength region, and good printing resistance, too.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭59—166959

Int. Cl.³G 03 G 5/06

職別記号 103 101 庁内整理番号 7124-2H 7381-2H 43公開 昭和59年(1984)9月20日 発明の数 1

審查請求 未請求

(全 11 頁)

匈積層型電子写真感光体

5/00

②特 願 昭58-40798

②出 願 昭58(1983) 3 月14日

⑫発 明 者 松浦武利

茨城県那珂郡東海村大字白方字 白根162番地日本電信電話公社

茨城電気通信研究所内

@発 明 者 藤木道也

茨城県那珂郡東海村大字白方字 白根162番地日本電信電話公社 茨城電気通信研究所内

郊発 明 者 岡田武司

茨城県那珂郡東海村大字白方字 白根162番地日本電信電話公社 茨城電気通信研究所內

切発 明 者 有島功一

茨城県那珂郡東海村大字白方字 白根162番地日本電信電話公社 茨城電気通信研究所内

⑫発 明 者 館彰之

茨城県那珂郡東海村大字白方字 白根162番地日本電信電話公社 茨城電気通信研究所内

⑪出 願 人 日本電信電話公社

個代 理 人 弁理士 中本宏 外1名

明 細 魯

1. 発明の名称 積層型 催子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性基板上に電荷発生層及び電荷移動層 を積層した積層型電子写真感光体において、 基板上にチタニルフタロシアニン又はインジ ウムクロロフタロシアニンを蒸磨し、次いで 可溶性溶剤の蒸気に接触させることにより形 成される電荷発生層を設けたことを特徴とす る積層型電子写真感光体。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

〔従来技術〕

従来電子写真感光体としては感光層が1層であり、無定形セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機化合物又はポリピニルカルバゾールートリニトロフルオレノン、ピリリウム塩ート

リフェニルメタン等の有機化合物よりなる単層 型感光体並びに電荷発生層と電荷移動層に機能 的に分離され、電荷発生層にセレン、ジスアゾ 化合物、インジゴ化合物、スクアリック酸誘導 体、フタロシアニン化合物を用いた積層型感光 体が知られている。

これらの感光体の感光波是領域は金属フタロシアニン化合物を除き、いずれも紫外~可視領域にあり、700 nm 以上の近赤外領域に感度をもためて、そこで近赤外領域に応度をもためる。そこで近赤外領域に応じため、では、大きく低下する。では、からないでは、ないののでは、からないのでは、テルルによる。更に色素増感ではは、テルルによる。更に色素増感では、テルルによるとしいの変更的・電気の安定性が問題となる。

一方、金属フタロシナニン化合物を用いた感 光体は米国特許策 3 3 5 7 9 8 9 号明細管、特

特開昭59-166959(2)

開昭 4 9 - 1 1 1 3 6 号公報、米国特許第 4 2 1 A 9 0 7 号明細書、英国特許第 1 2 6 8 4 2 2 号明細書等に見られるように、感度ピークはその中心金属により変動するが、いずれも 7 0 0 ~ 7 5 0 nm にあり 7 5 0 nm 以上では渐次感度は低下し実用的な感度ではない。

以上述べたように、今までのところ 7 5 0 nm 以上に高感度を有する感光体は実用化していないのが現状である。

(発明の目的)

本発明は、とれらの問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、750 am 以上の光波長域において、優れた光感度を有する被局型電子写真感光体を提供することにある。 [発明の構成]

すなわち、本発明を概能すれば、本発明は積層型電子写真感光体に関する発明であつて、導電性基板上に電荷発生層及び電荷移動層を積層した積層型電子写真感光体において、基板上にチタニルフタロシアニン又はインジウムクロロ

フタロシアニンを蒸殆し、次いで可溶性溶剤の 蒸気に接触させることにより形成される質荷発 生層を設けたことを特徴とする。

既に本発明者らは750m 以上の光波長娘において優れた光感度を有する電荷発生層用材料として、クロロアルミニウムクロロフタロンフタロンファン(ALCLP c C L)が優れていることを現ること、クロロアルミニウムクロロフタをした(特願昭57-39484号)が、そ右線・第1図に示すチタニルフタロシアニン(以下Pc T 10と略配する)が750m 以上の光波長娘で優れた光感度を示すことを見出した。すなわち第1図の向はPc T 10、(b)はPc I n C L の各構造式を示す。

第2回は本発明による税層型電子写真感光体の構成の一例を示す断面概略図である。第2回において、符号1は金属搭板、2はブロッキンク層、3は電荷発生層、4は電荷移動層を意味

する。

金属基板1の例にはアルミニウム、銅、鉄、 ステンレス等の導電性材料がある。プロッキン **グ 届 2 は 薄 い 絶 録 性 膜 で 、 金 属 基 板 と し て ア ル** ミニウムを使用した場合は、その酸化物である. AんO。(数10オングストローム)がその役割 を果す。本発明による電荷発生層3は真空蒸着 とその後の洛剤処理によつて形成される。使用 可能な可溶性溶剤の例にはテトラヒドロフラン、 メタノール、アセトン、メチルエチルケトン、 α-クロロナフタレン、ピリジン等がある。電 荷移動属4は、3で発生した電荷を感光体表面 へ移動させる層であつて、電荷発生層の感光波 展領域の光に対して透過性であるととが必要で あり、電荷移動剤単体、又は、これを結合剤で ある樹脂に溶解、分散させた形で電荷移動層が 形成される。

単独の移動剤としてはポリピニルカルパソール、セレン等が使用できる。分散形に用いる移動剤としては、N-ビニルカルパソール、25

以下、本発明で使用する金属フタロシアニンの合成方法と、電荷発生層の作製方法について述べる。

(1) PcT10の合成法

PeTio は下記に示す反応方程式に基づいて

合成した。

(2) Poinceの合成法

PoInCL は下に示す反応方程式により合成した。

上記合成法で得られた PcT10、PcInclを10⁻⁵
~10⁻⁶ トルの英空下で、アルミニウム 巻板上
に005~05 pm、好ましくは008~01 pm
の厚さで蒸磨した。との蒸着膜をテトラヒドロフランの飽和蒸気中に1~24時間放置する。
この溶媒処理により極大吸収波長域が長波長側にシフトする。それを具体的に第3図及び第4

%、クロロホルム 7 & 6 % からなる溶液をスピンコートし、窒素気流中、 4 0 ℃ で 2 時間乾燥させ、ついで、 4 0 ℃ の真空乾燥器で 1 0 時間以上乾燥させる。との時の電荷移動層の膜厚は 1 5 μm であつた。

この積層感光体を 5 KVの放電で負に帯電させ、 その表面電位の光波波を測定し、安面電位を半減するに必要を光量 (μJ / 😅) を感度として評価した。

その結果、850 nm において 0.5 pJ/ofの半被図光量、受容電位 600 Vの良好な結果を得た。

比較例(A)と実施例 1 (B)のそれぞれの感光体の分光感度を第 5 図に示す。すなわち、第 5 図はPcT10 を電荷発生層とした感光体の分光感度を、波長(nm)(検軸)と半波露光量(pJ/cm²)(検軸)の関係で示したグラフである。第 5 図から明らかなように、本発明による感光体は

図で説明する。すなわち第 5 図は PcT10 の溶剤 処理による吸収スペクトルの変化を、第 4 図は PcInCL の溶剤処理による吸収スペクトルの変 化を示したグラフである。各グラフにおいて、 横軸は波長 (nm)、縦軸は吸光度を示す。第 3 図、第 4 図に示すように、PcT10、PcInCLの極 大吸収波長域が、それぞれ 7 2 0 nm → 8 3 0 nm、7 3 0 nm → 8 1 0 nm と長波長側にシフト する。この長波長に吸収ピークがシフトした PcT10、PcInCLの蒸剤膜を本発明における電荷 発生層とした。

(発明の與施例)

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

奥施例 1

前記製造法によつて作成した 0.06~08 pm の膜厚を持つ PcT10の電荷発生層の上に、 ポリカーポネート Z 1 0.7%、 P - ジェチルア ミノアルデヒド - ジフェニルヒドラゾン 1 0.7

800 mm 以上の長波長領域に感度ピークを有すると共に、比較例に比べ全波長領域において感度の向上が見られた。

爽施例 2

前記製造法によつて作られた 0.06~0.08 pm の膜厚を持つ PcInCL の電荷発生層上に、 実施例 1 と同じ組成の電荷移動層膜をのせ、徴 層型電子写真感光体を作製した。

この感光体を 5 KVの放電で負に帯電させ、その表面電位の光放衰を測定した。その結果、 8 3 0 nm において 0.5 5 pJ/ ローの半波路光点、 受容電位 6 5 0 V の良好な結果を得た。

なお、高着膜の処理用溶媒としてピリジン、 アセトン、メタノール等の極性溶媒を用いても 同様の結果が得られた。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明による、PcTiO 又は、PcInCL 蒸発膜をその可溶性溶剤の蒸気 により処理して得られる薄膜を電荷発生層とす る機歴型電子写真感光体は、750 nm 以上の

特開昭59-166959(4)

長波長城に高感度を有するので、半導体レーザ を光源とするレーザブリンタ用感光体として利 用できるという顕著な効果が奏せられる。

4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明で使用する電荷発生層用金属フタロンアニン化合物の構造式を示し、第2図は本発明による積層型電子写真感光体の構成の一例を示す断面概略図、第3図及び第4図はそれぞれ Po T10 又は Pc InCl の溶剤処理による吸収スペクトルの変化を示したグラフ、そして第5図は Pc T10 を電荷発生層とした感光体の分光感度を示したグラフである。

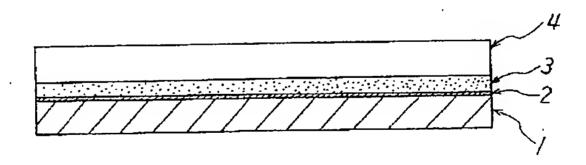
1:金属蒸板、2:ブロッキング層、3:電荷発生層、4:電荷移動層。

特許出題人 日本電信電話公社

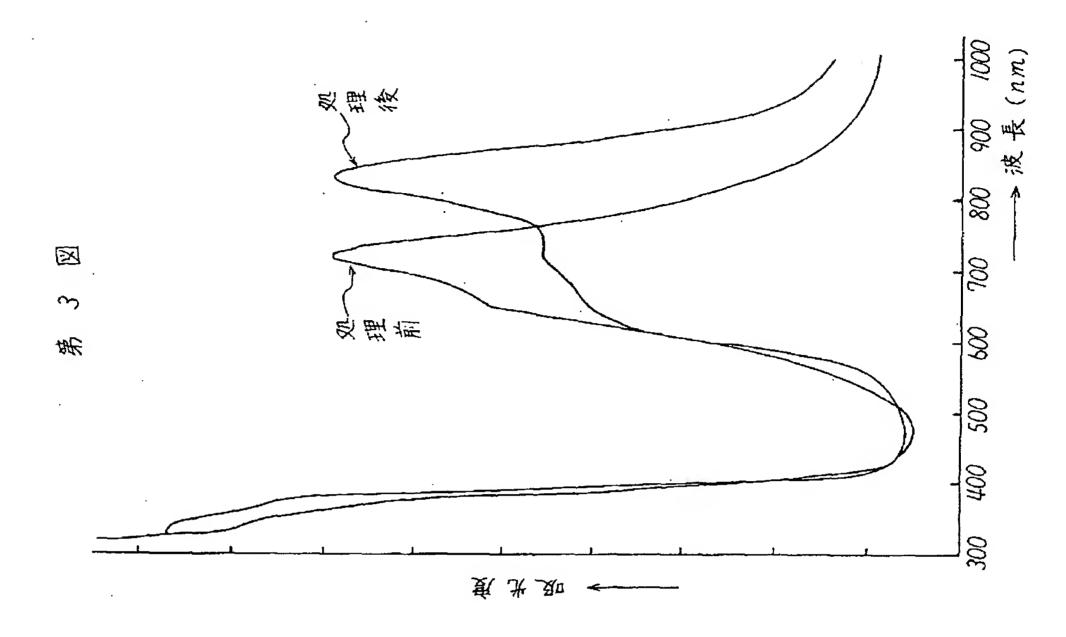
代理人 中本 宏

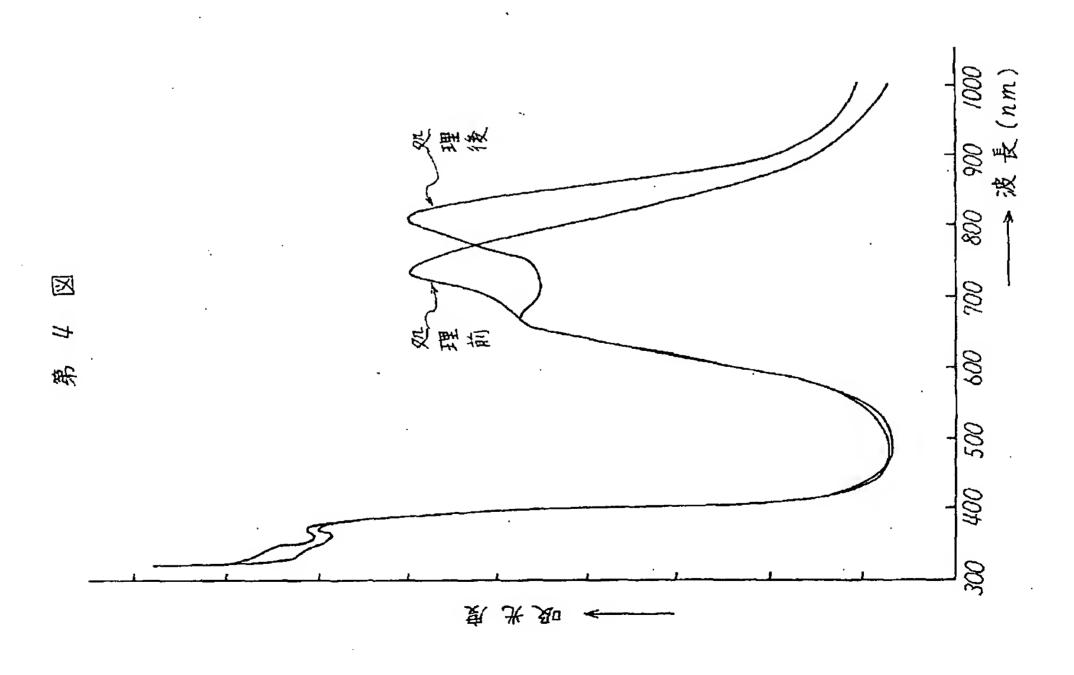
第 / 図

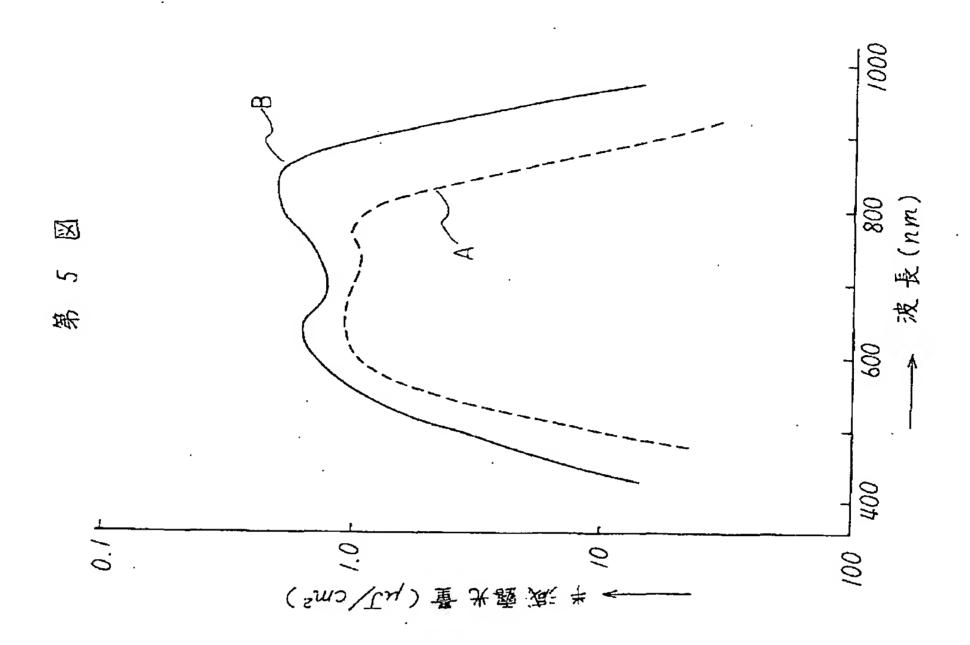
第 2 図



特開昭59-166959(5)







手続補正書(自発補正)

昭和59年4月13日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1 事件の表示

昭和58年特許願第40798号

2 発明の名称

被層型電子写真感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区内幸町 1丁目1番6号

名 称 (422) 日本電信電話公社

代表者 真 辟 恒

4.代 建 人 〒105

住 所 東京都港区西新橋 3 丁目 1 5 番 8 号

西新橋中央ピル302号 電話(437)-3467

氏 名 弁理士 (7850) 中 本

(ほか1名)

()3

5. 補正命令の日付 自発補正

6.補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

(1) 明細春の全欄

(2) NS 167

8.補正の内容

(1) 明細醬の全棚を別紙のとおり補正する。

(2) 図面を別紙のとおり補正する。

明 超 馨

1 発明の名称

積層型電子写真感光体

2 特許請求の範囲

- 1. 導電性基板上に電荷発生層及び電荷移動層 を積層した積層型電子写真感光体において、 基板上にチタニルフタロシアニンを蒸着し、 次いで可容性溶剤の蒸気に接触させることに より形成される電荷発生層であつて、且つ
 - (A) 赤外吸収スペクトルにおいて、7 2 7 cm⁻¹、 7 5 2 cm⁻¹、8 9 2 cm⁻¹、1 G 5 2 cm⁻¹、 1 G 7 2 cm⁻¹、1 1 1 8 cm⁻¹、1 3 5 2 cm⁻¹、 1 C 近い吸収をもち、7 7 3 cm⁻¹、7 7 9 cm⁻¹、 8 7 9 cm⁻¹、9 6 6 cm⁻¹、9 7 2 cm⁻¹、
 - 1 1 6 0 mm⁻¹ に弱い吸収をもつこと、及び
 (B) x 顔回折スペクトルにおいて、プラング角
 (2 0) 7.5°、1 2.6°、1 3.0°、 2 5.4°、
 2 6.2°、 2 8.6°に強い回折ピークを有する
 こと

により示される分光特性を示す結晶構造を有

域にあり、700 nm 以上の近赤外領域では感度は大きく低下する。そこで近赤外領域に感度をもたせるため種種の増展が試みられ、その例として硫化カドミウム、酸化亜鉛におけるを別地ではありれている。とれらの増展が出る。とれらの場上の長波侵域では感度が著しく低下する。更に色素増感では急かの安定性、テルルによるセレンの増展では然のの物理的・電気的安定性が問題となる。

一方、金属フタロシアニン化合物を用いた感光体は米国特許第3357989号明細律、特開昭49-11136号公報、米国特許第4214907号明細律、英国特許第1268422号明細律等に見られるように、感度ピークはその中心金属により変動するが、いずれも700~750nm にあり750nm 以上では漸次感度は低下し実用的な感度ではない。

以上述べたように、今までのところ 7 5 0 nm. 以上に高感度を有する感光体は突用化していな する電荷発生層を設けたことを特徴とする検 層型電子写真感光体。

3 発明の詳細な説明

〔 産業上の利用分野〕

本発明は、近赤外領域特に 7 5 0 nm 以上の 波長領域に高い光感度を有する積層型電子写真 感光体に関する。

〔從来技術〕

これらの感光体の感光波長領域は金属フタロシアニン化合物を除き、いずれも紫外へ可視領

いのが現状である。

〔発明の目的〕

本発明は、これらの問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、 7 5 0 nm 以上の光波長域において、優れた光感度を有し、耐刷性に優れた積層型電子写真感光体を提供することにある。

〔発明の構成〕

すなわち、本発明を概説すれば、本発明は積 層型電子写真感光体に関する発明であつて、導 電性基板上に電荷発生層及び電荷移動屬を積層 した積層型電子写真感光体において、基板上に チタニルフタロシアニンを蒸煮し、次いで可容 性溶剤の蒸気に接触させることにより形成され る電荷発生層であつて、且つ

(A) 赤外吸収スペクトルにおいて、727 cm⁻¹、752 cm⁻¹、892 cm⁻¹、1052 cm⁻¹、1072 cm⁻¹、118 cm⁻¹、1532 cm⁻¹、129 cm⁻¹、118 cm⁻¹、179 cm⁻¹、160 cm⁻¹、966 cm⁻¹、972 cm⁻¹、1160

cm⁻¹ に弱い吸収をもつこと、及び.

(B) X線回折スペクトルにおいて、プラック角
 (2θ) 7.5°、12.6°、13.0°、25.4°、
 26.2°、28.6° に強い回折ピークを有する
 こと

により示される分光特性を示す結晶物強を有す る電荷発生層を設けたことを特徴とする。

第2図は本発明による積層型電子写真感光体

単独の移動剤としてはポリビニルカルバソー ル、セレン等が使用できる。分散形に用いる移 動剤としては、N-ビニルカルソール、2.5 -ビス(4-ジェチルアミノフェニル)-1,5,5 チルアミノフエニル) - ピラゾリン、 1 - フェ ニルー3-メチルー5~ピラゾリン、アセトベ ンソチアソリル - 2 - ヒドラソン、p - シエチ ルアミノアルデヒドジフェニルヒドラゾン無を 挙げることができる。また、移動剤を分散させ る樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、 ポリカーポネートA、ポリカーボネート2、ポ り塩化ビニル、シリコーン樹脂等が挙げられる。 樹脂に対する移動剤の比は 0.1~ 0.6 が好まし い。質荷移動層の厚さは特化限定されないが、 受容配位との関係より 10~20 Mm とするの が適当である。

以下、本発明で使用する PoTiO の合成方法と、 電荷発生層の作製方法について述べる。 の構成の一例を示す断面概略図である。第2図において、符号1は金属基板、2はブロッキンク階、3は電荷発生階、4は電荷移動層を意味する。

金属菇板1の例にはアルミニウム、鋼、鉄、 ステンレス等の導電性材料がある。プロツャン **夕唇 2 は 難い 絶録性膜で、金属 基板としてアル** ミニウムを使用した場合は、その酸化物である Aloox (数 1 0 オングストローム)がその役割 を果す。本発明による電荷発生層3は真空蒸着 とその後の密剤処理によつて形成される。使用 可能な可溶性溶剤の例にはテトラヒドロフラン、 メタノール、アセトン、メチルエチルケトン、 α ~ クロロナフタレン、ピリジン等がある。電 荷移動層4は、3で発生した電荷を感光体表面 へ移動させる層であつて、電荷発生層の感光波 長領域の光に対して透過性であることが必要で あり、電荷移動剤単体、又は、これを結合剤で ある樹脂に密解、分散させた形で電荷移動層が 形成される。

(i) PcTiC の合成法

PoTiO は下記に示す反応方程式に基づいて 合成した。

PcTiCe₂ + NH₄ OH — → PcT10 水溶液

(2) 電荷発生層の作製方法

上記合成法で得られた PcT10を 1 0⁻⁵ ~ 1 0⁻⁶ トルの真空下で、アルミニウム基板上に 0.0 5~ 0.5 μm、好ましくは 0.0 8~ 0.1 μm の厚さで蒸着した。この蒸剤膜をテトラヒドロフランの飽和蒸気中に 1~ 2 4 時間放置する。

この落媒処理により赤外吸収スペクトル及び X 線回折スペクトルは、それぞれ第 5 図、第 4 図のような変化を示すと共に、電子スペクトル は、第 5 図に示すように極大吸収波侵域が侵波 侵烟にシフトする。 第3図は、PcT10の溶剤処理による赤外吸収スペクトルの変化を示したグラフであり、機軸は透過度を示す。第4図は同じく溶剤処理によるX線回折スペクトルの変化を示したグラフであり、機軸はプラック角(20)、縦軸は強度を示す。第5図は同じく溶剤処理による電子スペクトルの変化を示したグラフであり、機軸は波長(nm)、縦軸は吸光度を示す。

以下、それぞれ具体的に説明する。溶剂処理された PcTiO 蒸贈膜は、第3 図に示したように、赤外吸収スペクトルにおいて、727 mm⁻¹、752 cm⁻¹、892 mm⁻¹、1052 cm⁻¹、1072 cm⁻¹、11 8 cm⁻¹、1532 cm⁻¹ に強い吸収をもち、773 cm⁻¹、779 cm⁻¹、879 cm⁻¹、966 cm⁻¹、972 cm⁻¹、1160 cm⁻¹に弱い吸収をもち、また第4 図に示したように、x線回折スペクトルにおいて、プラック角(28)、13.0°、25.4°、26.2°、28.6°に強い回折ピークを示し、更に第5 図に

を半減するに必要な光量(AJ/OM²)を終度として評価した。

その結果、850 nm において 0.5 μs/m² の 半波陽光量、受容質位 600 v の良好な結果を 得た。

比較のために、 辞別処理を行わなかつた以外は実施例 1 と同様にして積層型感光体を作製した。

比較例(A)と契施例 1 (B)のそれぞれの感光体の分光感度を第 6 図に示す。すなわち、第 6 図はPcT10 を間荷発生層とした感光体の分光感度を、被長 (nm) (横軸)と半波顔光旗 (a) / cm²) (経軸)の関係で示したクラフである。第 6 図から明らかなように、本発明による感光体は800nu 以上の長波畏領域に感度ピークを有すると共に、比較例に比べ全波畏領域において感度の向上が見られた。

また、耐刷性の比較のために、上記 PcT10 と 同じ条件で A&PcG& を蒸増し、溶剤処理して得 た暦を電荷発生階とする以外、実施例1と同様 示したように、電子スペクトルにおいて、720 nm から 8 3 0 nm と長波長側へのシフトを示す。 この長波長側に吸収ピークがシフトした PoT10 の蒸落膜を本発明における電荷発生癌とした。 { 集焼例 }

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

契施例 1

前記製造法によつて作成した 0.0 6~ 0.0 8

μα の膜厚を持つ PcTiO の電荷発生層の上に、
ポリカーボネート Z 1 0.7 %、 ρ ー ジェチルア
ミノアルデヒドー ジフェニルヒドラゾン 1 0.7
%、 クロロホルム 7 8.6 % からなる 俗液を ご
ンコートし、 窒素 気流中、 4.0 ℃で 2 時間 現場
させ、ついで、 4 0 ℃の真空乾燥器で 1 0 時間
以上乾燥させる。 この時の電荷移動層の膜厚は
1 5 μα であつた。

この積層感光体を 5 kV の放電で負に帯電させ、その表面配位の光波疫を測定し、表面配位

にして積層型感光体[比較例(O)]を作製した。

評価の方法は、市販のブリンタに感光体を装着し、 A 4 版普通紙に繰返し印字したとき、その印字機度の変化を測定することにより行つた。その結果を第7 図に示す。すなわち、第7 図は本発明の実施例1(B)と比較例(C)の各感光体の耐刷性を、 A 4 印字枚数(×10³)(機軸)と、光学機度[eog(Io/I)](疑軸)との関係で示したグラフである。

第7図に示したように、本発明の PcT10 感光体では、1万枚以上の印字で、その設度の低下は10%以下であることが判つた。これはT1=0結合が Al-Cl 結合に比して化学的に安定であるためと推定される。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明による、PcTiO 蒸窟膜をその可溶性溶剤の蒸気により処理して 待られる薄膜を電荷発生層とする微層型電子写 英感光体は、150 nm以上の長波長域に高感度 を有し、且つ耐刷性に優れているので、半導体 レーザを光原とするレーザブリンタ用感光体と して利用できるという顕著な効果が察せられる。 4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明で使用する電荷発生層用PcTiO化合物の構造式を示し、第2図は本発明化よる積層型電子写真感光体の構成の一例を示す断面概略図、第3図、第4図及び第5図はPcTiOの帝剤処理による。それぞれ赤外吸収スペクトル、X線回折スペクトル及び電子スペクトルの変化を示したグラフ、第6図はPcTiOを電荷発生層とした本発明の1実施例(B)と比較例(A)の各感光体の分光感度を示したグラフである。

1:金属基板、2:プロツキング癌、5:電荷発生層、4:電荷移動層。

特許出願人 日本電俗電話公社 代 理 人 中 本 宏 田 田 井 上 昭

